

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-150577
(43)Date of publication of application : 13.06.1989

(51)Int.Cl. B41M 5/18

(21)Application number : 62-310484

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 08.12.1987

(72)Inventor : TSUTSUMI SHUJI
SAEKI MASARU

(54) PROCESSING AGENT FOR THERMAL RECORDING PAPER

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the pot life of the title processing agent excellent and to improve the printability, plasticizer resistance and water resistance of thermal recording paper, by preparing the processing agent from an aqueous solution containing a polyvinyl alcohol PVA resin containing an acetoacetate AA group and a zirconium salt.

CONSTITUTION: A zirconium salt is used in a processing agent for thermal recording paper as a crosslinking agent together used along with PVA containing an acetoacetate group (acetoacetylated PVA). As a result, all of pot life, printing density, plasticizer resistance and water resistance can be satisfied. The acetoacetylated PVA to be used is obtained by introducing the acetoacetate (AA) group through the reaction of PVA with diketene. The content of the AA-group can be set to a range from 0.05mol.% to the max. concn. showing solubility with respect to PVA. As the zirconium salt, chloride, nitrate, sulfate and acetate show effect. The zirconium salt is used in an amount of about 0.2W10pts.wt. per 100pts.wt. of the acetoacetylated PVA resin. When the zirconium salt is 0.2pts.wt. or less, the effect imparting printing developed color density, plasticizer resistance and water resistance is insufficient and, when said salt is used in an amount of 10pts.wt. or more, pot life becomes short and the effect in printing developed color density, plasticizer and water resistance is not increased too much.

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

平1-150577

⑯ Int.Cl.⁴

B 41 M 5/18

識別記号

101

庁内整理番号

6956-2H

⑯ 公開 平成1年(1989)6月13日

E-6956-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑰ 発明の名称 感熱記録紙用加工剤

⑯ 特願 昭62-310484

⑯ 出願 昭62(1987)12月8日

⑰ 発明者 堤修司 滋賀県草津市野村町759-11

⑰ 発明者 佐伯大 大阪府堺市茶山台3丁27-6

⑰ 出願人 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号

明細書

1. 発明の名称

感熱記録紙用加工剤

2. 特許請求の範囲

1. アセト酢酸エステル基を含有するポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる感熱記録紙用加工剤。
2. ジルコニウム塩が塩化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムの少なくとも1種である特許請求の範囲第1項記載の感熱記録紙用加工剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ポットライフに優れ、且つ、得られた感熱記録紙の印刷適性、耐可塑剤性及び耐水性等を改善するために好適に使用される紙加工剤を提供するものである。

[従来の技術]

近年、熱を利用した感熱記録方法は、従来採用されてきた印字記録方式などに必要な現象・定着といった工程や補給物質を全く必要とせず、簡単に記録を得られるという大きな利点を持つことから、益々その用途は広がりつつある。特に、該方式の中でもクリスタルバイオレットラクトン等の発色物質とフェノール化合物等の顔色剤を加熱、反応させて発色させるという方式が評価が高く実用化されている。従来、かかる記録紙の製造に当たってはポリビニルアルコール（以後PVAと略記する）が多用されていたが、主として耐水性に問題があるため、アセト酢酸エステル基を含有するPVA（以後、AA化PVAと略記する）系樹脂が検討されている。例えば、特開昭58-181687号公報にはバインダーとしての使用や特開昭59-106995号公報には加熱発色層上の保護膜としての使用が提案されている。又、更に耐水性を向上させるために該AA化PVA系樹脂と架橋剤、例えばAl, Fe, Cu, Si, Ti等のような種々の金属及び金属化合物等の併用も検討され、特に、特開昭59-106995号公報には、ジルコニウムアルコキシド、炭酸ジルコニウムアンモニウムが提案されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来検討されてきたAA化PVA系樹脂と金属又は金属化合物を併用した場合、塗工液のボットライフと、感熱記録紙の印字濃度、耐可塑剤性、耐水性のすべてを同時に満足させるのは困難であった。

又、ジルコニウムアルコキシドや炭酸ジルコニウムアンモニウムをAA化PVA系樹脂と併用した場合、本発明者らの検討ではボットライフの点では問題はなかったが、両者共架橋反応が促進しない為か耐可塑剤性、耐水性のいずれについても効果を示さなかった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記の如き問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、AA化PVA系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる感熱記録紙用加工剤が、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の特徴は、上述した如くAA化PVA系樹脂と併用する架橋剤としてジルコニウム塩を用いる点にある。この結果、ボットライフ、印字濃度、耐可塑剤性及び耐水性のすべてを同時に満足させることができた。

化ビニリデン等との共重合体ケン化物が挙げられるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

PVAの平均ケン化度は70～100モル%、好ましくは85～99モル%、平均重合度は300～3,000、好ましくは500～2,000の範囲から選ぶのが有利である。

上記PVAにAA基を含有させる方法としては、任意の方法が実施出来るが、好適には該PVAにジケテンを付加反応させるか、アセト酢酸エステルでエステル交換反応する方法が挙げられる。AA基の含有量は、前記PVAに対し、0.05モル%以上で水溶性を有する範囲内の最大限まで可能であるが、通常0.1～10モル%、なかんずく0.5～10モル%の範囲から選ばれことが多い。AA基の含有量があまり少ないと本発明の効果は得難く、逆に必要以上に多くても使用量の割には期待される効果を得ることができない。

次に併用するジルコニウム塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩が効果を有する。ここでいう塩化ジルコニウムとは、二塩化物、三塩化物、四塩化物のみならず酸塩化ジルコニウムまでをも包含するものであり、

本発明で使用するAA化PVAは、代表的にはPVAにジケテン等を反応させてPVAにアセト酢酸エステル基（以後AA基と略記する）を導入して得られるものである。

該PVAとは、ポリ酢酸ビニルの部分ケン化物あるいは完全ケン化物のみならず、ビニルエステルとそれと共に重合しうる单量体、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等のカチオン基を有する化合物、ビニルケトン、N-ビニルビロリドン、塩化ビニル、塩

同様に他の硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウムもそれぞれ硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、酢酸ジルコニルまでも包含するものである。これらは、単独又は併用して使用可能である。

かかるジルコニウム塩はAA化PVA系樹脂100重量部に対して0.2～10重量部程度使用するのが有利である。0.2重量部以下では印字発色濃度、耐可塑剤性、耐水性等の付与効果が充分ではなく、又、10重量部以上使用するとボットライフが短くなるという問題点が生じると同時に、印字発色濃度、耐可塑剤性、耐水性に関しても使用量の割にはそれほど効果が増大しないので経済的にも不利となる。

本願の紙加工剤においては系のPHも重要なポイントであり、PHが9以上になるとAA基が分解をおこす恐れがあるため、PHについては9以下が望ましい。通常はジルコニウム塩の添加量によってコントロール可能であるが、PH9以上となる恐れのある時は適宜バッファーを用いてPH9以下に調整する必要がある。

本発明の紙加工剤を感熱記録紙に適用するに当っては、発色性物質、顔色剤、バインダーより構成された感熱發

色層の上に該加工剤を保護膜として被覆する方法、感熱発色層のバインダー成分として用いる方法がいずれも実施可能であるが、前者の方法が本発明の効果を得るためにより効率的である。

前者の方法について具体的に説明する。

まず、感熱発色層を形成するための発色液の調製に当っては発色性物質の水分散液と顔色剤の水分散液を各々別々に製造し、それらを充分搅拌して微粉碎した後、両液を混合搅拌するだけで均一な分散系の発色液が得られる。バインダー成分は発色性物質の水分散液、及び顔色剤の水分散液の少なくとも一方に添加される。バインダー成分は発色性物質、顔色剤の総量に対して10~200重量%が適当である。該発色液の固形分濃度は作業性を考慮して10~40重量%の範囲から選ばれる。バインダーとして例えばPVA、カルボキシル基含有PVA等の変性PVA、AA化PVA、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、ラテックス類あるいは本発明の保護層と同一の紙加工剤等を用いることができる。

発色性物質の例としては、3,3-ビス(P-ジメチル

アミノフェニル)-フタリド、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド[クリスタルバイオレットラクトン]、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、3,3-ビス(P-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、3-ジメチルアミノ-6-メトキシフルオラン、7-アセトアミノ-3-ジエチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、3,6-ビス-β-メトキシエトキシフルオラン、3,6-ビス-β-シアノエトキシフルオラン等のトリフェニルメタン系染料のロイコ体が挙げられる。

顔色剤としては前記発色性物質と加熱時反応して反応せしめるもので常温以上好ましくは70°C以上で液化もしくは気化するもの、例えばフェノール、P-メチルフェノール、P-ターシャリーブチルフェノール、P-フェニルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール[ビスフェノールA]、4,4'-セカンダリーブチリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-イ

ソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、4,4'-(1-メチル-n-ヘキシリデン)ジフェノール、4,4'-イソプロピリデンジカテコール、4,4'-ベンジリデンジフェノール、4,4-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、フェニル-4-ヒドロキシベンゾエート、サリチル酸、3-フェニルサリチル酸、5-メチルサリチル酸、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸、1-オキシ-2-ナフトエ酸、m-オキシ安息香酸、4-オキシフタル酸、没食子酸などが挙げられるが、発色性物質、顔色剤とともにこれらに限定されるわけではない。

該発色液を塗被する紙としては特に制限はなく、任意の紙を使用できる。

又塗被するに当っては、ロールコーティング法、エヤードクター法、ブレードコーティング法等公知の任意の方法が採用される。しかして該発色液の塗布量は、1~20g/m²なかんずく3~10g/m²程度なるようにするのが適当である。

かくして得られた感熱記録層上に本発明の紙加工剤を被覆する。

被覆は任意の手段で実施出来る。被覆液の濃度は塗工性等を考慮すると1~10重量%程度が適当である。被覆量は0.5~5g/m²程度が好ましい。被覆後は風乾あるいは軽度の加熱処理を行なうことによって目的とする被覆層が形成される。

塗被はロールコーティング法、エヤードクター法、ブレードコーティング法等任意の手段で実施可能である。

次に本発明の紙加工剤を感熱記録紙用の感熱層におけるバインダー成分として使用する場合について説明するが、技術的には前記保護層の形成法についての説明における感熱記録層の形成工程の内容とほとんど同一である。重複するが再度詳述する。

上記バインダーを用いて塗被用組成物を調製するに当っては、発色性物質の水分散液と顔色剤の水分散液を各々別々に製造し、それらを充分搅拌して微粉碎した後、両液を混合搅拌するだけで均一な分散系発色液が得られる。AA化PVA及びジルコニウム塩は発色性物質の水分散液、及び顔色剤の水分散液の少なくとも一方に添加される。

AA化PVAは、発色性物質、顔色剤の総量に対して

10～200重量%が適当である。該発色液の固形分濃度は作業性を考慮して10～40重量%の範囲から選ばれる。

バインダーとしてAA化PVA以外のバインダー、例えばPVA、カルボキシル基含有PVA等の変性PVA、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デンプン類、ラテックス類等を混合して用いることもできる。

該発色液を塗被する紙としては特に制限はなく、任意の紙を使用できる。

又塗被するに当っては、ロールコーティング法、エヤードクター法、ブレードコーティング法等公知の任意の方法が採用される。しかして該発色液の塗布量は、1～20g/m²なかんずく3～10g/m²程度になるようにするのが適当である。

以上、主として感熱記録紙を製造する場合について述べたが、本発明の紙加工剤はこれら以外に例えばインキジェット記録紙等の情報産業用紙あるいは更にマニラボール、白ボール、ライナー等の板紙、一般上質紙、グラビア用紙等の印刷用紙など任意のものに適用可能である。又、紙のみならずフィルム、不織布、シート等の基材と

○ジルコソールZC（酸塩化ジルコニウム系
：第一稀元素化学工業（株）社製）
10重量%水溶液 2重量部

○カオリンクレー 5重量部

A液、B液を別々にサンドグラインダーで平均粒子径2μ程度になるまで粉碎し、その後A液、B液、炭酸カルシウム50重量部、及びA、B液で使ったものと同一のPVAの15重量%水溶液250重量部を混合して、発色液を得た。該発色液を坪重50g/m²の基紙の上に乾燥後の塗布量が8g/m²になる様にして塗布し、60℃にて乾燥させた。

更に、前記のC液をディクソンコーティングを用いて5g/m²（ネット）の割合に被覆し、60℃で乾燥して感熱記録紙を得た。

該記録紙の印字発色濃度、耐可塑剤性及び耐水性を次の方法で評価した。

(1) 印字発色濃度

熱傾斜試験機（東洋精機社製）によって120℃、2kg/cm²、10秒の条件下に印字発色させ、印字発色濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、RD-100R型、アンバーフィルター使用）にて測定

の複合材にも応用出来る。

[作 用]

本願のAA化PVA系樹脂とジルコニウム塩を含む水溶液からなる感熱記録紙用加工剤は、ポットライフ、印字発色濃度、耐可塑剤性及び耐水性のすべてを同時に満足させられるという長所を有する。

[実 施 例]

以下、実例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

実施例1

A液

{ ○クリスタルバイオレットラクトン	10重量部
{ ○PVA（平均ケン化度98モル%、 平均重合度1,100）5重量%水溶液	10重量部
○水	15重量部

B液

{ ○ビスフェノールA	50重量部
{ ○A液と同一のPVA5重量%水溶液	50重量部
○水	75重量部

C液（被覆液）

{ ○AA化PVA10重量%水溶液 (アセト酢酸エステル化度5モル%， ケン化度98モル%、重合度1100)	100重量部
--	--------

(2) 耐可塑剤性

バーコードを記録した記録紙を上下3枚の軟質塩化ビニルシートではさみ300g/m²の加重を加え、40℃、24時間後にバーコードスキャナーを用い、その読み取り率を測定した。

(3) 耐水性

バーコードを記録した記録紙を20℃の水道水に24時間浸漬し、その後のバーコードスキャナーの読み取り率を測定した。

(4) ポットライフ

30℃恒温水槽にて塗工液のゲル化時間を測定した。
結果を第1表に示す。

実施例2～4、対照例1～4

第1表に示す金属塩を用いて、実施例1の方法に準じて実験を行った。結果をあわせて第1表に示す。

第1表

種類	金屬塩量 (重量部)	PH	ゲル化時間 (時間)	感熱記録紙			
				液(C液)	印字発色濃度	耐可塑剤性 (%)	耐水性 (%)
実施例1 ジルコゾールZC	0.5	5.3	2.4以上 (時間)	1.4.3	9.8	9.5	
実施例2 ジルコゾールZA	0.5	6.3	2.4以上 (時間)	1.4.0	9.0	8.8	
実施例3 ジルコゾールZN	0.5	4.7	2.4以上 (時間)	1.3.8	9.2	8.0	
実施例4 ジルコゾールZS	0.5	5.5	2.4以上 (時間)	1.3.5	9.0	9.1	
対照例1 塩化クロム (CrCl ₃)	0.5	6.5	0.1以下 (塗工不能)	—	—	—	
対照例2 炭酸ジルコニアウム (NH ₄) ₂ TiOH(CO ₃) ₂	0.5	7.0	2.4以上 (時間)	1.2.0	8.5	6.7	
対照例3 ジルコニアウム ジルコニアトキシド Zr(OC ₂ H ₅) ₄	0.5	7.0	2.4以上 (時間)	1.2.5	7.5	6.0	

对照例4ではジルコニアウムトキシドが水で分解する現象がみられた。

○金属塩の量はAA化PVA100重量部に対する重量部表示。
○金属塩：第一稀元素化学工業(株)社製
○ジルコゾールZC：酸鉛化ジルコニアウム系、ジルコゾールZN：硝酸ジルコニアウム系
○ジルコゾールZA：酢酸ジルコニアウム系、ジルコゾールZS：硫酸ジルコニアウム系
○PHは1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で調節した。

3種の液を混合して発色液を得た。該発色液を坪塗50g/m²の基紙上に乾燥後の塗布量が7.5g/m²になる様にして塗布し、乾燥させて感熱記録紙を得た。

得られた記録紙について、実施例1と同様にしてその性質を評価し、第2表に示した。

対照例5

上記実施例5で用いたジルコゾールZCの代わりに塩化チタン(TiCl₄)を用いて、実施例5の方法に準じて実験を行った。結果を第2表に示す。

実施例5

D液

○クリスタルバイオレットラクトン	10重量部
○実施例1のC液中で使用したものと同一のAA化PVA5重量%水溶液	10重量部
○水	15重量部
E液	
○ビスフェノールA	50重量部
○D液と同一のAA化PVA5重量%水溶液	50重量部
○水	75重量部
F液	

①D,E液と同一のAA化PVA

15重量%水溶液 250重量部

②実施例1(C液)と同一のジルコ

ゾールZC 10重量%水溶液 20重量部

③カオリンクレー

上記①,②,③の混合液を1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で中和した液

D液,E液を別々にサンドグラインダーで平均粒子径2μ程度になるまで粉碎した。このD液,E液とF液の

第2表

種類	金屬塩量 (重量部)	PH	ゲル化時間 (時間)	感熱記録紙			
				液(C液)	印字発色濃度	耐可塑剤性 (%)	耐水性 (%)
実施例5 ジルコゾールZC	0.5	5.3	2.4以上 (時間)	1.4.3	9.6	9.3	
実施例6 ジルコゾールZA	0.5	6.1	2.4以上 (時間)	1.4.0	8.8	8.5	
実施例7 ジルコゾールZN	0.5	4.7	2.4以上 (時間)	1.4.0	8.8	9.0	
対照例5 塩化チタン(TiCl ₄)	0.5	6.1	2.4以上 (時間)	1.2.4	8.7	5.2	

○金属塩の量はAA化PVA100重量部に対する重量部表示。

○金属塩：第一稀元素化学工業(株)社製
○ジルコゾールZC：酸鉛化ジルコニアウム系、ジルコゾールZN：硝酸ジルコニアウム系
○ジルコゾールZA：酢酸ジルコニアウム系
○PHは1/10規定水酸化ナトリウム水溶液で調節した。

[効 果]

前記の如く本発明のアセト酢酸エステル基を含有する
ポリビニルアルコール系樹脂とジルコニウム塩を含む水
溶液からなる感熱記録紙用加工剤は、塗工液のポットラ
イフが向上し、得られる感熱記録紙の印字濃度、耐可塑
剤性、及び耐水性のすべてを同時に満足させられるので、
産業上極めて有用である。

特許出願人 日本合成化学工業株式会社